

## VERWENDUNG VON FURFUROL. XI

### Reaktoren zur Herstellung von Furan und Pyrophoren Metallen in der heterogenen Dampfphase

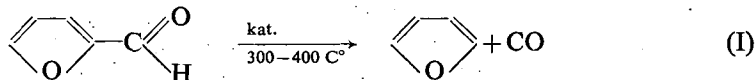
Von L. MÉSZÁROS und GY. SCHÖBEL

Institut für angewandte Chemie der Attila József-Universität Szeged

(Eingegangen am 2. Mai, 1968)

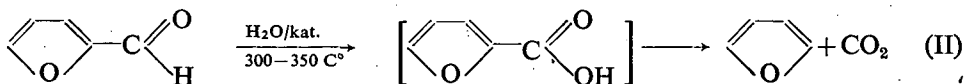
Ein Verfahren zur oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol zu Furan mit Anwendung von Metalloxyden, z. B. Bleioxyd als Oxydationsmittel. Das hierbei entstehende pyrophore Blei kann in einem quasi-kontinuierlichen Prozess wieder oxydiert werden, oder aber als solches Verwendung finden, so zu Synthesen WÜRTZ-schen Typs oder zu Strahlungsschutzzwecken. Ein Laboratoriums-apparat und ein Reaktor in kleinbetrieblichem Maßstab werden bwschrieben.

Zur Herstellung von Furan aus Furfurol mit kontinuierlich funktionierenden katalytischen Methoden in der Dampfphase sind zahlreiche Methoden bekannt. Die in industrieller Hinsicht in Betracht kommenden Verfahren lassen sich in zwei große Gruppen unterteilen: In die erste Gruppe gehören jene, wo das Furfurol einer katalytischen Dekarboxylierung unterworfen wird, welcher Vorgang nach der folgenden allgemeinen Gleichung vor sich geht (I):



Nach dem Verfahren von WILSON (1a, b) ist die katalytische Dehydrogenisierung des Furfurols mit Hilfe eines Ni- oder CO-Katalysators bei 280—290 °C im Wasserstrom möglich. Die Metalloxyde der VIII. Kolumne des Periodischen Systems haben sich bei atmosphärischem oder Unterdruck im sauerstofffreien Medium oder im gelinden Wasserstoffstrom im allgemeinen als geeignete Katalysatoren zur Furfurol-Dekarboxylierungsreaktion erwiesen [1c, d].

Bei der anderen Gruppe der Furandarstellung fällt Furankarbonsäure als Zwischenprodukt, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen instabil ist und mittels Dekarboxylierung Furan liefert (II). Der Prozeß wird meistens in Gegenwart von Wasserdampf, unter Sicherung reduktiver Verhältnisse, fallweise im Wasserstoffstrom durchgeführt [2].



In Fortführung dieses Themas haben wir — wie bereits früher berichtet [3] — mit den bisherigen Traditionen brechend — die Furandarstellung nicht auf reduzierendem, sondern auf oxydativem Wege verwirklicht. Den Anlaß zur Ausarbeitung dieses Verfahrens ergab die Erkenntnis, daß auch die Herstellung des

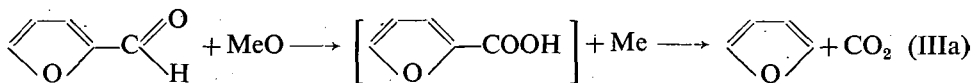
Maleinsäureanhydrids aus Furfurol über Furankarbonsäure erfolgt. So haben wir das Furfurol partiell mit Luft zu Furankarbonsäure oxydiert, die bei den angewandten Temperaturen durch thermische Zersetzung zu Furan dekarboxyliert wird.

Die benutzten Katalysatoren:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  sind leicht zu handhabende oxydative Katalysatoren, die einzeln oder kombiniert zur Anwendung gelangen können. Der Vorgang ist in betrieblichem Maßstabe relativ leicht realisierbar und sicherer als die im Beisein von Wasserstoff-Gas oder mit Entstehung von WASSERSTOFF ablaufenden Verfahren.

Die Anwendung von Metallschmelze-Katalysatoren bedeutete im Vergleich zu den Oxydationskatalysatoren einen weiteren Fortschritt [4]. Namentlich mit den Blei- und Wismutschmelze-Reaktoren haben wir gute Ergebnisse erzielt [5]. Bei diesen Verfahren wird ein Gemisch von Furfurol Dampf und Luft durch Blei- oder Bismuth-Schmelze geperlt, wobei eine Dispersion entsteht, deren disperse Phase ein aus Furfurol Dampf und Luft bestehendes Gasgemisch in einem Medium von flüssigem Blei (oder Bismuth) ist. Beim Zustandebringen eines entsprechenden Gasdispersion bildet sich an der Phasengrenze zwischen sauerstoffhaltigem Reaktionsgemisch und Blei eine Bleioxydmembran, welche das Furfurol zu Furankarbonsäure oxydiert, die unter den gegebenen Temperaturbedingungen zu Furan dekarboxyliert wird. Das Metalloxyd wird zu Metall reduziert und so regeneriert.

Dieses Verfahren ist sicherer als die Anwendung von festen Oxydationskatalysatoren, weil die Metallschmelze mit ihrer um Grössenordnungen höheren Wärmeleitfähigkeit auch eine temperaturregulierende Rolle spielt. Bei den Schmelzbett-Reaktoren ist die Möglichkeit einer lokalen Übererwärmung nahezu vollkommen ausgeschlossen. Hieraus erklärt es sich, daß im Laufe der Reaktion keine so hochgradige Verharzung auftritt wie im Falle der mit festen Katalysatoren arbeitenden Methoden. Mit dem Gadispersionsverfahren ist jedoch keine so große Berührungsfläche zu sichern wie mit den festen Metalloxydkatalysatoren. Die auf die Gewichtseinheit entfallende Kontaktfläche und Produktionskapazität der als Katalysator benutzten Bleischmelze ist also kleiner als die der festen Kontaktstoffe.

Läßt man das Furfurol bei 250–300 °C durch gewisse Metalloxyde strömen, so werden diese bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Metalles — bei gleichzeitiger Entstehung von Furan und Kohlendioxyd — zu reinem pyrophoren Metall reduziert (IIIa).



Bei dieser Reaktion (IIIa) wirkt der bei der katalytischen Oxydation angewandte Metalloxydkatalysator als Oxydationsmittel, welches nach beendeter Reaktion regenerierbar ist. Wird das Metalloxyd als Katalysator verwendet, so spielen sich Metalloxydregeneration und Furfurol oxydation simultan im gleichen Raum ab. Im Falle des schon erwähnten Schmelzbett-Reaktors haben wir diese Prozesse räumlich separiert; in den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde die Furfurol oxydation und die Regenerierung zeitlich getrennt.

Zwecks Durchführung der Reaktion (IIIa) haben wir die Oxyde von Pb, Hg, Bi, Cd und Ag untersucht. Zur Oxydierung des Furfurols eignen sich jene Metalloxyde am besten, die den folgenden beiden Forderungen Genüge tun:

a) Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Metalles soll die thermische Stabilität des Metalloxyds hinreichend groß sein, um in beträchtlicher Menge angereichert werden zu können.

b) Das Metall muss eine entsprechend große Oxydationsfähigkeit besitzen. Von den wenigen angeführten Metallen entspricht das Silber der ersten Forderung nicht, während Zink und Zinn dem zweiten Kriterium nicht genügt. Nach unseren Untersuchungen sind zur Furanbereitung  $\text{PbO}$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  am besten geeignet [6].

Die Oxydation mit Metalloxyden erweist sich in mehrfacher Hinsicht als vorteilhaft. Während das mit Oxydationskatalysatoren arbeitende Verfahren gegen geringfügigen Veränderungen der Parameter empfindlich ist, ist der mit Metalloxyden durchgeführte prozess unempfindlich, so daß das nicht umgewandelte Furfurol rein bleibt und erneut eingespeist werden kann. Das Furfurol verhartzt nämlich auf  $\text{O}_2$  leicht, auf in mobilisierbarem Metalloxyd gespeicherten Sauerstoff aber schwerer.

Bei der Oxydation mit Bleioxyd und Wismutoxyd entstand pyrophores Blei bzw. pyrophores Wismut. Wir haben auch die Eigenschaften und das Anwendungsgebiet des pyrophoren Bleis untersucht. Mit Hilfe von pyrophorem Blei konnten nach einem Radikal-Mechanismus ablaufende Synthesen WÜRTZschen Typs verwirklicht werden: z. B. war es möglich, auf diese Weise aus Benzylchlorid 1,2-Diphenyläthan; aus Benzoesäurechlorid Benzyl; aus Nitrochlorbenzol Dinitrodiphenyl, aus Chloressigsäure Bernsteinsäure, aus Chlorpropionsäure Adipinsäure und aus Chlorpromazin Bispromazin hergestellt werden. Der Vorteil der mit pyrophorem Blei durchgeführten Synthesen ist, dass sie bei gewissen Stoffen auch in wässrigem Medium bei Raumtemperatur anwendbar sind. Die Methode scheint — unseren bisherigen Befunden zufolge — einer Verallgemeinerung zugänglich [7]. Das feindisperse pyrophore Blei kann auch auf anderen Gebieten erfolgreich Anwendung finden, z. B. in Kunststoff eingebettet läßt es sich zur Herstellung dünnerer, für Strahlenschutz zwecke geeigneter Kunststoff folien oder Platten von geringem spezifischen Gewicht verwenden. Die Möglichkeiten der Verwertung des pyrophoren Bleis werden in einer späteren Arbeit besprochen.

Das im Laufe der Reaktion Furfurol  $\rightarrow$  Furankarbonsäure  $\rightarrow$  Furan aus Metalloxyd entstandene pyrophore Metall kann bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt im Luftstrom zu reinem Metalloxyd mit großer spezifischer Oberfläche regeneriert werden (IIIb) und so mehrmals Verwendung finden.

Während der Reaktion und Regeneration kann aber eine so grosse Hitzeentwicklung auftreten, dass ein Teil des pyrophoren Metalls (z. B. Blei) schmilzt. Die Entstehung von Bleitropfen ist für den Regenerationsprozeß ungünstig und muß nach Möglichkeit vermieden werden. Zu hohe Temperaturen sind auch deshalb nachteilig, weil sie zur teilweisen Verbrennung der organischen Stoffe führen können, deshalb muß die Reaktionstemperatur unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Metalles gehalten werden, was durch Verdünnung der Komponenten mit inertem Gas bzw. Wasserdampf, durch entsprechende Regulierung der Dosierungsgeschwindigkeit, bzw. bei der Regeneration durch Regulieren der Geschwindigkeit des Luftstromes zu sichern ist. Die Schmelzebildung lässt sich durch Zugabe von pulverförmigen Hilfstoffen, wie z. B. Titanoxyd, Aluminiumoxyd oder Kaolin zum Metalloxyd verhüten bzw. beschränken, da so die Dichte der Wärmequelle niedriger wird.

Mit dieser Methode kann der Zyklus Bleioxyd  $\rightarrow$  pyrophores Blei  $\rightarrow$  Bleioxyd

zahlreiche Male wiederholt werden. Die Regenerationsdauer ist im Verhältnis zur Produktionsdauer kurz. Wir haben uns bei der Reaktion eines Zwillingsreaktors bedient: während in dem einem Reaktor die Produktion läuft, besorgt der andere die Regenerierung der anorganischen Komponente. Die Arbeit ist in chemischer Hinsicht periodisch, ist aber in der Durchführung kontinuierlich zu nennen, da ja auch im katalytischen Prozeß die Regenerationsdauer eine gewisse Periodizität heroorruft.

Das entstandene Furan wird auf Aktivkohle adsorbiert von dieser mit Wasserdampf desorbiert und bei 0°C kondensiert. Der Adsorption-Desorptionsvorgang spielt neben der Isolierung auch als Reinigungsoperation eine Rolle. Wird das als einziges in bedeutenderer Menge entstehende gasförmige Nebenprodukt, das  $\text{CO}_2$ , mit Lauge ausgewaschen, so wird nach der Verflüssigung technisch reines Furan erhalten. Ein besonderer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist, daß auch aus wässrigen Lösungen mit einem nur wenige Prozent betragenden Furfurolgehalt Furan zu gewinnen ist, d. h. auf diese Weise auch die Verwertung von Abwässern mit geringem Furfurolgehalt möglich wird.

### Experimenteller Teil

Die Furanherstellung aus Furfurol geschah in den vorliegenden Untersuchungen durch Oxydation mit Bleioxyd. Es sollten die Umstände der Reaktion geklärt und

die zur Aufarbeitung gelangenden, auch in industrieller Hinsicht in Betracht kommenden Reaktionskomponenten ausgewählt werden. Untersucht wurden die Einführung des Bleioxyds auf Trägern, sowie zur Einführung ohne Träger geeignete poröse Keramikgefäße und Metallschälchen. Als Träger wurden poröse Keramik, Silikagel und Aluminiumgrieß benutzt. Im Interesse einer Kapazitätserhöhung erweist sich das Schälchensystem als am günstigsten, wo die einzelnen Schälchen mit Bleioxyd maximal bis zu 15 mm Höhe beschickt werden.

Die Schälchen nach Abb. 1/a, b, c, d und e bestehen aus porösem Keramikmaterial, die in Abb. 1/g gezeigten aus Eisen. Sie können im Rohrreaktor zwecks Sicherung eines günstigen und reproduzierbaren aerodynamischen Reaktorwiderstandes in beliebiger Variation eingesetzt werden, z. B. nach der Anordnung von Abb. 1/f. Sehr gut bewährt hat sich die wendeltreppenartige Schalenträgerform Abb. 1/h, welche die obigen Gesichtspunkte ideal in sich vereint und auch einer

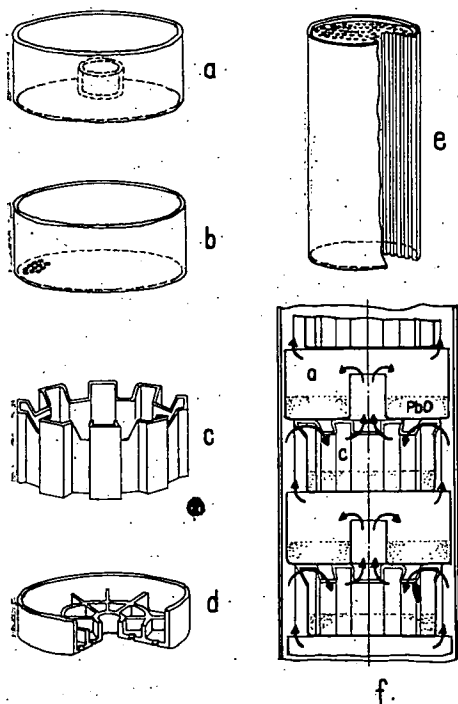


Abb. 1 a-f

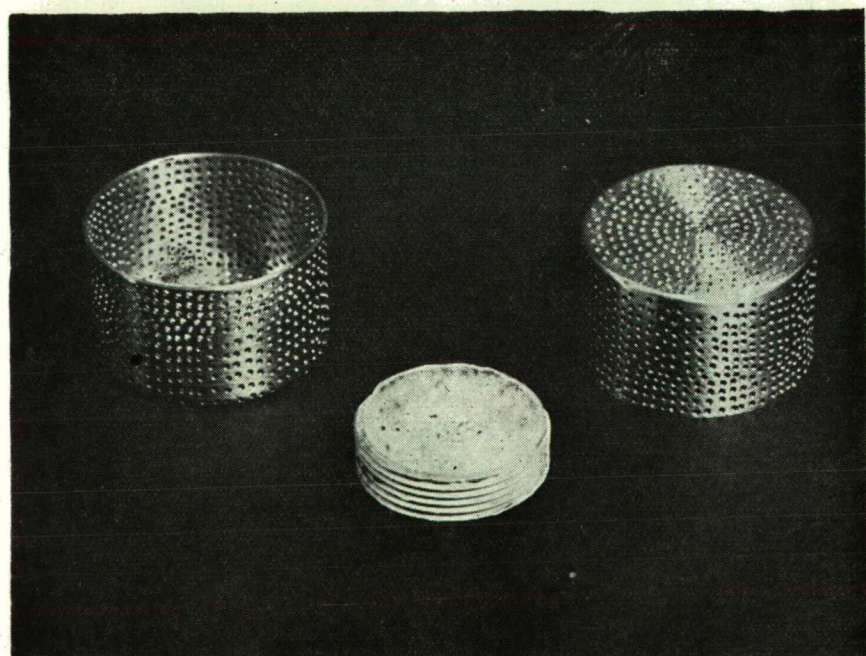
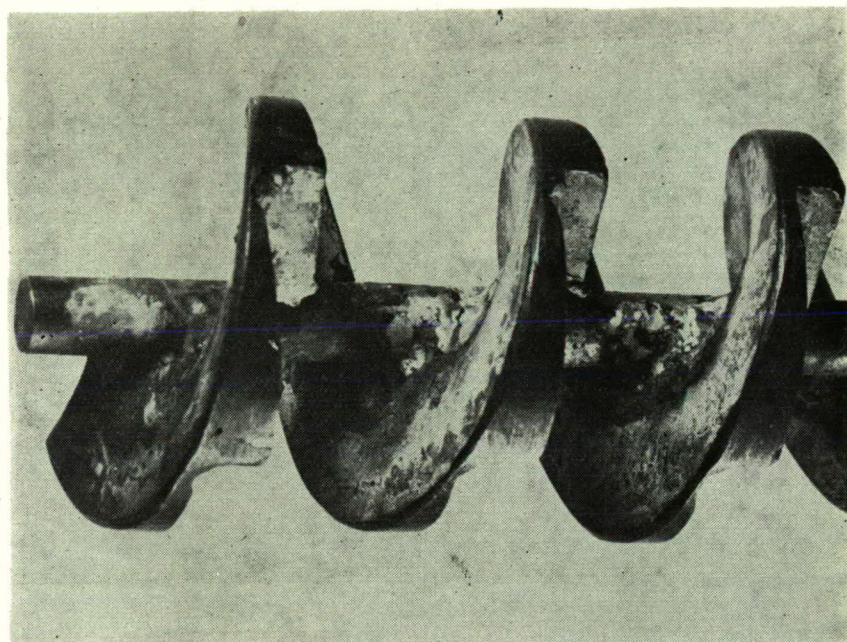


Abb. 1 g—h



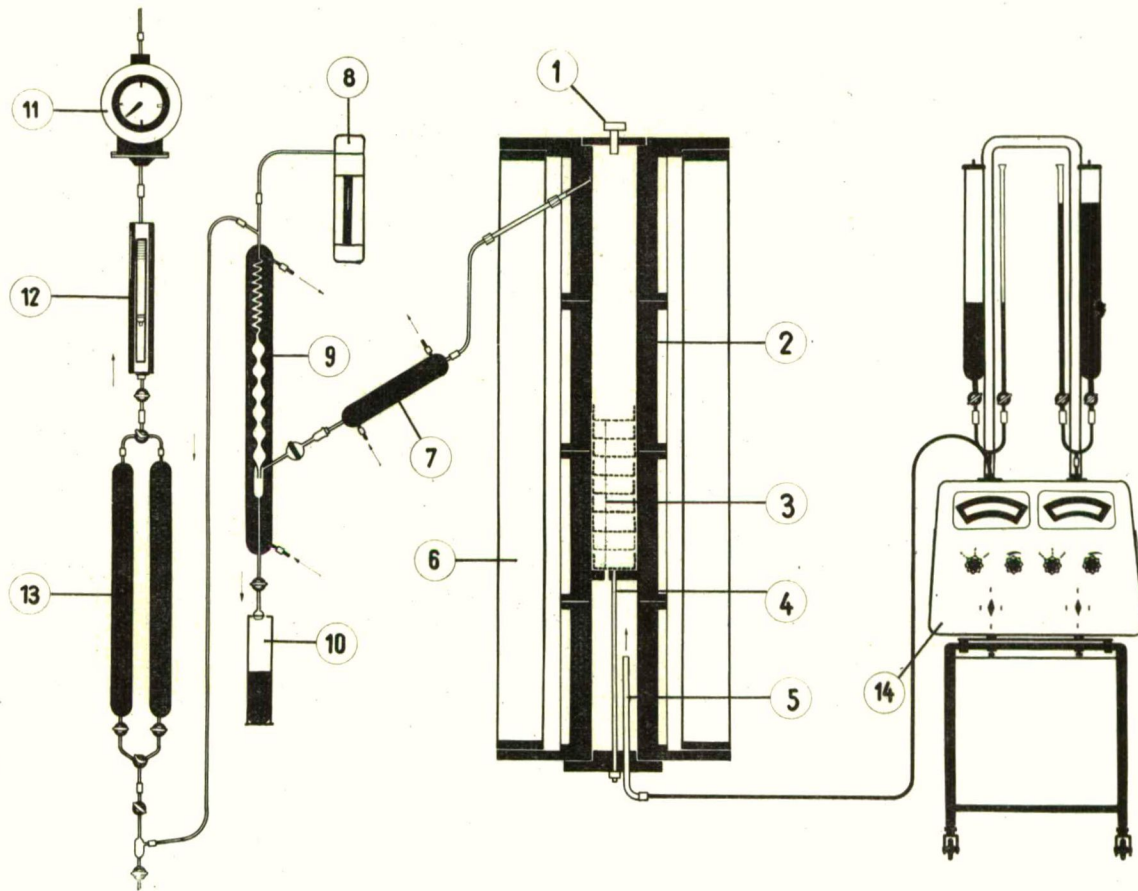


Abb. 2. Apparat zur Herstellung von Furan und pyrophorem Blei im Laboratoriumsmaß: 1 Dichtungsrohr zur Einführung des gestreckten Thermoelementes; 2 Aluminium-Heizblock; 3 Katalysator schälchen 4 Rohr zur Einführung des gestreckten Thermoelementes mit Dichtung; 5 Furfuroleinführung; 6 Perlitschicht Wärmeisolator; 7 Metallener Liebig-Kühler; 8 Phototransistorisierter Druckanzeiger; 9 Kombinierte Kühlbürette; 10 Mensur; 11 Gasometer; 12 Rotameter; 13 Kohlenturm; 14 Speisepumpe

Vergrößerung für Betriebsmaßstäbe zugänglich ist, da die Füllung durch einfaches Herausheben möglich ist. Als Oxydationsmittel diente Minium in 2,85 mol Bleioxyd entsprechender Menge, unverdünnt in den Reaktor gefüllt, da auch das entstandene pyrophore Blei untersucht wurde. Das Bleioxyd wurde in Keramikschälchen eingeführt, um wegen der lockeren, flachen Füllung eine eventuelle Verschmelzung zu vermeiden.

### 1. Herstellung von Furan aus Furfurol durch Oxydation mit Bleioxyd im Laboratoriums-Maßstab

Die Reaktion wurde in dem in Abb. 2 dargestellten Apparat durchgeführt. Das Oxydationsmittel (650 g Minium, 2,85 mol entsprechend) wurde, in perforierte Katalysatorschälchen (3) gefüllt, in das gußeiserne Reaktorrohr mit 2300 ml Katalysatorraum eingetragen. Die Heizung des Reaktors besorgten vier einzeln heizbare Heizblöcke [2]. Die Temperatur der Reaktorwand wurde mit Eisen-Konstantan-Thermoelementen gemessen, bzw. mit Hilfe eines Fallbügel-Thermoregulators an vier Stellen des Heizblockes reguliert. Die Achsentemperatur unseres Reaktors war mit Hilfe eines sog. „gestreckten Thermoelemente“ [1] auch kontinuierlich meßbar.

In dem auf die gewünschte Temperatur (230, 250, 270 bzw. 290 °C) geheizten Reaktor wurde das Furfurol (100 ml/h) mit Hilfe einer Speisepumpe (14) in den am Boden des Reaktorrohres befindlichen Verdampfer eingespritzt. Der Furfurol-dampf passiert das mit Bleioxyd gefüllte Reaktorrohr und es spielen sich Oxydation und Dekarboxylierung ab.

Die Reaktionsprodukte und das nichtumgewandelte Furfurol passieren den metallenen Liebig-Kühler [7] und die Kondensbürette [9], Wasser und Furfurol werden kondensiert, während das Furan und das entstandene  $\text{CO}_2$  in den Kohlenturm [13] gelangen. In dem Turm wird das Furan an Aktivkohle adsorbiert, während das  $\text{CO}_2$  durch einen Gasometer [11] aus dem System entweicht. Das Furan wird mit Wasserdampf von der Aktivkohle desorbiert. Der Katalysator wird zwischen zwei Reaktionsperioden bei 180–200 °C mittels 1000 Liter Luft — mit überhitztem Wasserdampf von gleichem Volumen, verdünnt — bei einer Geschwindigkeit von 250–300 l/h regeneriert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I und Abbildung 3 enthalten.

Zwecks Untersuchung der Erschöpfung des Oxydationsmittels wurde die bis zur Einspeisung von 200 ml Furfurol nicht

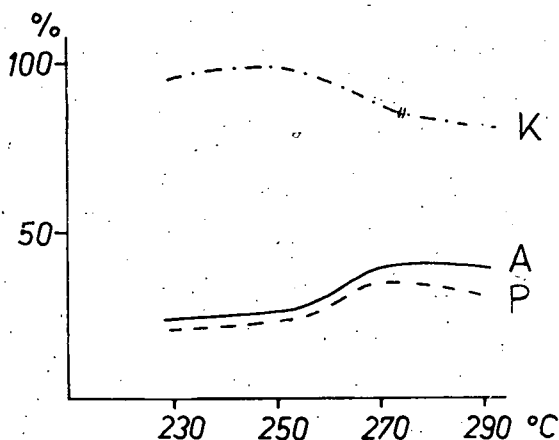


Abb. 3. Abhängigkeit der Konversion, Produktion und Ausnutzung von der Temperatur

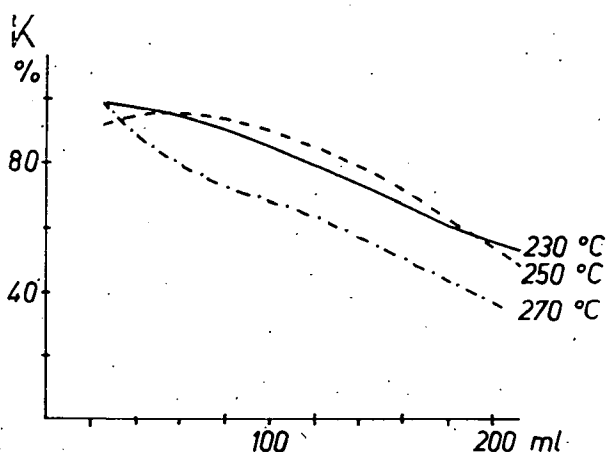


Abb. 4. Erschöpfung des Oxydationsmittels bei verschiedenen Temperaturen

umgewandelte Furfurolmenge bei 230, 250 und 270 °C gemessen und auf Grund dessen die Konversion berechnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle II und Abb. 4 zusammengefaßt.

Nach unseren experimentellen Befunden ist das Furfurol mit Bleioxyd oxydierbar. Mit der Oxydation ist unter den angewandten Reaktionsbedingungen Furan und pyrophores Blei zu gewinnen. Mit dem in unseren Versuchen benutzten Reaktors von 2300 ml Katalysatorraum inhalt und bei einer Dosierungsgeschwindigkeit von 100 ml/h Furfurol was die maximale Furanausbeute, d. h. 39,6% ige Ausnutzung (A), bei 270 °C zu erreichen.

## 2. Apparat zur Herstellung von Furan und pyrophorem Blei in kleinbetrieblichem Maßstabe

Im Anschluß an unsere Laboratoriumsversuche haben wir einen Apparat für kleinbetriebliche Zwecke mit einem Katalysatorraum von 60 Liter zur Herstellung von Furan und pyrophorem Blei entwickelt (Abb. 5). Raumannsprüche der Einrichtung: Grundfläche 2 m × 6 m, Höhe 3,5 m.

Das wässrige Furfurol gelangt aus dem Verdampfer [11] in den dampfgeheizten [1] und dann in den elektrisch geheizten Furfurolampf-Überhitzer [4], von wo es in den Reaktor [5] eintritt und in Kontakt mit dem Bleioxyd unter Bildung von pyrophorem Blei in Furan umgewandelt wird. Die Endgase gelangen durch die Liebig-Kühler [7 und 8] in den zur Trennung von Furfurol, Wasser und Furan dienender, mit einem Speisetrichter versehenen Scheidetrichter [10], das nicht umgewandelte Furfurol und das im Laufe der Reaktion entstandene Wasser gelangt in kondensiertem Zustand in den mit überhitztem Dampf geheizten Duplikatod um von dort erneut eingespeist werden zu können. Durch die Montieröffnung



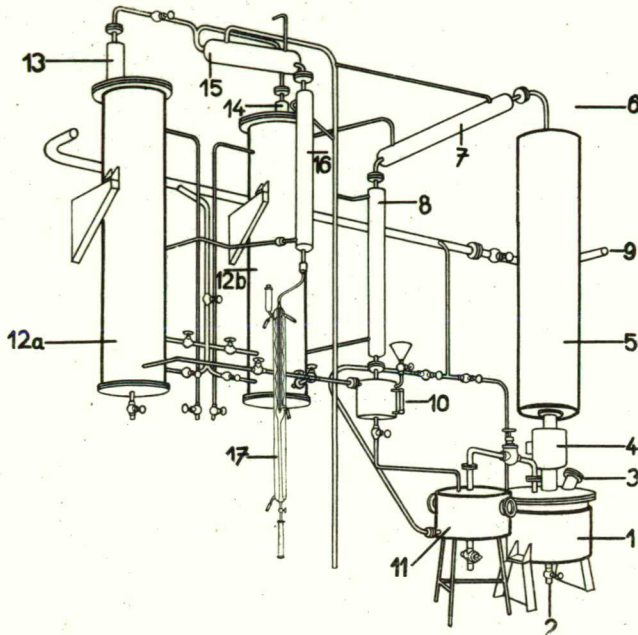


Abb. 5. Kleinbetrieblicher Apparat zur Herstellung von Furan und pyrophoren Blei

1 Dampfgeheizter Furfurol damps-Übererhitzer; 2 Automatischer Abblaser des Duplikators; 3 Montieröffnung; 4 Elektrisch geheizter Dampf-Übererhitzer; 5 Reaktor (mit 60 Liter Katalysatorvolum und 1-Liter-Schalen); 6 Ausführung des Reaktionsgemisches; 7, 8 Metallene Liebig-Kühler; 9 Leitung für überhitzten Dampf; 10 Metallener Scheidetrichter zur Trennung von Furfurol, Wasser und Furan mit Dosierstrichter; 11 Verdampfer-Duplikator; 12 Adsorptions-Kohlentürme; 13, 14, 15, 16 Liebig-Kühler; 17 Kondens bürette

kann das eventuell angesammelte Wasser abgesaugt werden. Der Widerstand der Zwischenleitungen der Einrichtung [10, 11, 12] muß wesentlich grmßer sein als der Luftwiderstand des Reaktors, weil sonst die Dämpfe nicht zum Reaktor, sondern in entgegengesetzter Richtung strömen. Aus dem metallenen Scheidetrichter gelangen das Furan und  $\text{CO}_2$  in den Kohlenturm [12a, 12b], wo eine inneren Spirale Dampfheizung oder Wasserkühlung ermöglicht. Bei der Adsorption wird gekühlt, während der Desorption mit Dampf von 7 at geheizt. Bei der Desorption bedarf es des Kühlers [13, 14], um das Wasser zum Kondensieren zu bringen und nur das Furan und  $\text{CO}_2$  in den Wasserkühler gelangen zu lassen [15, 16]. Das Furan wurde unter Kühlung bei  $0-20^\circ\text{C}$  in der Kondensbürette aufgefangen. Die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse waren auch unter kleinbetrieblichen Bedingungen reproduzierbar und ließen eine 40%ige Ausbeute erzielen.

Bei den in ktlinbetrieblichem Maßstabe durchgeführten Versuchen haben wir zur Vermeidung der großen Wärmeentwicklung das Bleioxyd mit Aluminiumoxyd und das Furfurol mit Wasserdampf verdünnt zur Anwendung gebracht.

Mit der vorliegenden Arbeit ist das Thema noch nicht erschöpft, wir halten die Untersuchung weiterer Parameter für notwendig, so z. B. die Auswahl der optimalen Reaktorlänge und Raumgeschwindigkeit; auch die erreichten Produktions-

werte sollen erhöht werden. Hier sei erwähnt, daß unter industriellen Verhältnissen das zurückgewonnene, sowie das in dem entstandenen Wasser befindliche Furfurol auch zur weiteren Furanerzeugung verwertbar ist.

### *Zusammenfassung*

Aus Furfurol ist Furan industriell mit heterogenkatalytischen Methoden in der Dampfphase im reduzierenden Milieu hergestellt worden. Bei der heterogenkatalytischen Erzeugung des betrieblich aus Furfurol hergestellten Maleinsäureanhydrids in der Dampfphase welche über mehrere partiell Oxydationsstufen verläuft hat man als Zwischenprodukt u. a. auch das Furan vorausgesetzt. Es ist uns gelungen, ein Verfahren zur oxydativen Dekarboxylierung des Furfurols auszuarbeiten, das auch in betrieblichem Maßstab ausführbar ist. Furfurol kann u. a. mit Bleioxyd oder Wismutoxyd oxydiert werden, wobei pyrophores Blei oder pyrophores Wismut entsteht. Das pyrophore Metall kann mit Luft reoxydiert werden oder es ist als eine neue, wertvolle, auch großbetrieblich herstellbare Erscheinungsform des Metalls auch selbständig verwertbar. Der Vorteil des Verfahrens ist, daß das Furfurol in Gegenwart des mobilisierbaren Sauerstoffs der Metalloxyde weniger verhartet als im Beisein von Sauerstoffgas.

Von den Verwendungsmöglichkeiten des pyrophoren Bleis seien die nach einem Radikal-Mechanismus ablaufenden WÜRTZschen Synthesen erwähnt, mit welcher Methode aus Benzylchlorid 1,2-Diphenyläthan, aus Benzoessäurechlorid Benzyl, aus Nitrochlorbenzol (*o*-, *m*- und *p*.) Dinitro-Diphenyl aus Chloressigsäure Bernsteinsäure, aus Chlorpropionsäure Adipinsäure und aus Chlorpromazin Bis-Promazin hergestellt werden konnten. Ein Vorteil der mit pyrophorem Blei durchgeführten Reaktionen WÜRTZschen Typs besteht darin ist, daß sie im gegebenen wissen Fällen auch in wässrigem Medium bei Raumtemperatur durchführbar sind. Ein bedeutendes Anwendungsgebiet für pyrophores Blei kann die Herstellung von in Kunststoff oder Gummi eingebetteten plastischen Strahlenschutzfolien oder -platten kleinen spezifischen Gewichts bedeuten.

Die Metalloxyde wurden in den Versuchen auf Silikagel- und Aluminiumoxyd-Trägern bzw. in Schälchen zur Reaktion gebracht. Letztere Methode eignet sich zur Anwendung in vergrößertem Maßstab. Werden unserem Metalloxyd neutrale Stoffe beigegeben, bzw. der Furfurol Dampf mit inertem Gas oder Wasserdampf verdünnt, so kann die Dichte der Wärmequelle im Reaktor herabgesetzt werden, was sich im Falle der Vergrößerung der Reaktionswärme bei den Ausführung des Apparates im Betriebsmaßstab als nötig erweisen kann.

Als Optimale Reaktionsbedingungen fanden wir: 270 °C mit einer Einspeisegeschwindigkeit des Furfurols von 100 ml/h unter Anwendung eines Reaktionsraumes von 2300 ml, mit 39,6% Ausbeute. Das Verfahren ist bei den gegebenen Konversionsverhältnissen ökonomisch. Die se erste Mitteilung über dieses Thema hat die Möglichkeiten noch nicht erschöpft; doch ist von einer Anwendung des Verfahrens im Betriebsmaßstab auch mit den gegenwärtigen Produktionsparametern eine Verbesserung der erreichbaren Wirtschaftlichkeit zu erwarten.

# Literatur

- [1] a) *Wilson, Ch. L.*: J. Chem. Soc. **1945**, 61.  
b) *Wilson, Ch. L.*: Brit. P. 553, 175; C. A. **38**, 4963<sup>2</sup> (1944).  
c) *Codignola, F., M. Piacenza*: Ital. P. 421,626; C. A. **43**, 5047g (1949).  
d) *Copelin, H. B., D. I. Garnett*: U. S. P. 3,007,941 (1959); C. A. **56**, 7281c (1962).
- [2] a) *Whitman, G. M.*: U. S. P. 2,374,149 (1945); C. A. **40**, 366<sup>1</sup> (1946).  
b) *Vándor, J.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **3**, 169 (1953).  
c) *Karmilciks, A., S. Hillers*: Trudy Inst. Lesokhoz., Problem, Akad. Nauk Latv. SSR **12**, 251 (1957); C. A. **52**, 20773b (1958).  
d) *Bölc, Gy.*: Hung. P. 132,763 (1944); C. A. **43**, 4301i (1949).
- [3] a) *Mészáros, L.*: G. Fodor: Hung. P. 146,868 (1959).  
b) *Mészáros, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **6**, 97 (1960).
- [4] *Mészáros, L.*: Magyar Kém. Folyóirat **66**, 369 (1960).
- [5] a) *Mészáros, L.*: Hung. P. 146,910 (1958).  
b) *Mészáros, L.*: Hung. P. 148,641 (1959).
- [6] a) *Mészáros, L.*: Hung. P. 151,590 (1961).  
b) *Mészáros, L.*: D. R. P. 1,180,531 (1964).  
e) *Mészáros, L.*: U. S. P. 3,278,296 (1966).  
d) *Mészáros, L.*: French P. 1,390,406 (1964).  
e) *Mészáros, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, Suppl. II. 1—602 (1962).
- [7] a) *Mészáros, L.*: Hung. P. 152,090 (1964).  
b) *Mészáros, L.*: Magyar Kém. Folyóirat **73**, 91 (1967).

## РЕАКТОРЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФУРАНА И ПИРОФОРНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Л. Месарош и Ш. А. Гильде*

Из фурфурола фуран был получен технически в газовой фазе гетерогенными каталитическими методами в редуцированной обстановке. В гетерогенном каталитическом приготовлении в газовой фазе малеинового ангидрида фуран был предположен как один из меж-продуктов нескольких парциальных окислительных шагов. Авторам удалось разработать метод окислительного декарбоксилирования фурфурола — этот метод применим и в промышленности. Фурфурол окисляется окисью свинца и окисью висмута когда же получают пирофорный свинец и пирофорный висмут. Пирофорные металлы снова окисляются воздухом или имеют значение как самостоятельная форма металла, получена в промышленном процессе. Преимущество настоящего метода что фурфурол меньше осмоляется в присутствии легко движущегося кислорода чем в присутствии кислорода.

Из возможностей применения пирофорного свинца упоминаем синтезы Вурца, протекающие по радикальному механизму. Этим методом приготовили 1,2-дифенилэтан из хлористого бензила, бензил из хлорида бензойной кислоты, (орто-, мета-, пара-)динитро-дифенилы из нитрохлорбензола, янтарную кислоту из хлоруксусной кислоты, адипиновую кислоту из хлорпропионовой кислоты и бис-промазин из хлорпромазина. Преимущество синтезов Вурца пирофорного свинца что в нескольких случаях они осуществляются в водяной среде при комнатной температуре. Важное применение пирофорного свинца включенного в резину или в пластмассу как лучезащитная пластина, фольга.